

**Über die Darstellung von perlschnurartig
aufgebauten Halogen-Kohlenwasserstoffen
und Versuche zur Synthese eines
1-Oxa-Chinuclidiniumsalzes**

von
HANS WAGNER

1959

**Über die Darstellung von perlschnurartig
aufgebauten Halogen-Kohlenwasserstoffen
und Versuche zur Synthese eines
1-Oxa-Chinuclidiniumsalzes**

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der Doktorwürde
der Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von
HANS WAGNER
aus Amberg/Opf.

Oktober 1959



Berichterstatter: 1. Prof. Dr. F. Klages

2. Prof. Dr. R. Huisgen

Tag der mündlichen Prüfung: 16. Dezember 1959

Meiner lieben Frau



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555213_0113

Die vorliegende Arbeit wurde in der
Zeit von November 1955 bis März 1959 unter
der Anleitung von

Herrn Prof. Dr. Friedrich K l a g e s

im Institut für Organische Chemie der Uni-
versität München durchgeführt.

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn
Prof. Dr. Friedrich Klages, danke ich
recht herzlich für sein freundliches Ent-
gegenkommen und die mir jederzeit gewährte
wertvolle Unterstützung bei der Ausführung
meiner Arbeit.

Weiterhin gilt mein Dank Herrn Prof.
Dr. R. Huisgen für die Förderung meiner
Ausbildung.

INHALTSVERZEICHNIS
=====

1. Teil

	Seite
EINLEITUNG	1
THEORETISCHER TEIL	3
I. Versuchsplanung	3
II. Darstellung von Ausgangsverbindungen	5
a) 2,5-Dichlor-terephthalsäure	5
b) 2,5-Dichlor-terephthalylchlorid	6
III. Synthetische Versuche	6
1) Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Terephthalylchlorids mit p-Dichlorbenzol	6
2) Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Terephthalylchlorids mit p-Dibrombenzol	7
3) Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des 2,5-Dichlor-terephthalylchlorids mit p-Dichlorbenzol .	8
IV. Versuche zur Reduktion der halogensubstituierten Terephthalophenone zu halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen	8
1) Die Reduktion des 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalophenons	8
a) nach HUANG-MINLON	9
b) mit Lithiumaluminiumhydrid	10
2) Die Reduktion des 3,3"-Dibrom-terephthalophenons	10
3) Die Reduktion des 2,5,2',5',2",5"-Hexachlor-terephthalophenons	10
a) Versuch zur Reduktion nach HUANG-MINLON	10
b) Versuch zur Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid	11
c) Reduktion mit Natriumborhydrid	11

	Seite
EXPERIMENTELLER TEIL	13
1) Neue Darstellung von 2,5-Dichlor-terephthalsäure .	13
a) Die Oxydation von 2,5-Dichlor-p-xylol mit Kaliumpermanganat	13
b) Die Oxydation von 2,5-Dichlor-p-xylol mit CrO ₃ in Eisessig	13
2) Neue Darstellung von 2,5-Dichlor-terephthalyl- chlorid	14
3) Darstellung von 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalo- phenon	15
4) Versuch zur Darstellung von 2,5,2",5"-Tetrabrom- terephthalophenon	16
5) Darstellung von 2,5,2',5',2",5"-Hexachlor- terephthalophenon	18
6) Die Reduktion des 2,5,2",5"-Tetrachlor-tereph- thalophenons nach HUANG-MINLON	19
7) Die Reduktion des 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalo- phenons mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol VII ..	19
8) Darstellung von 2,5,2",5"-Tetrachlor-p-Dibenzyl- benzol	20
9) Reduktion des 3,3"-Dibrom-terephthalophenons nach HUANG-MINLON	21
10) Versuch zur Reduktion des 2,5,2',5',2",5"-Hexa- chlor-terephthalophenons nach HUANG-MINLON	21
11) Versuch zur Darstellung des Dihydrazons IX	22
12) Versuch zur Reduktion des 2,5,2',5',2",5"-Hexa- chlor-terephthalophenons mit Lithiumaluminium- hydrid	22
13) Reduktion des 2,5,2',5',2",5"-Hexachlor-terephtha- lophenons mit Natriumborhydrid zum Diol XI	23
14) Versuch zur Reduktion des Diols XI zum 2,5,2',5', 2",5"-Hexachlor-dibenzylbenzol	24

2. Teil

	Seite
EINLEITUNG	26
THEORETISCHER TEIL	28
I. Versuchsplanung	28
II. Die Synthese der Ausgangsverbindungen für die Ringschlussreaktion	29
1) Die Darstellung von β -[4-Tetrahydropyranyl]- äthylchlorid (IV)	29
2) Die Synthese von 4-Tetrahydropyranyl-methyl- chlorid	31
III. Versuche zur Bildung des 1'Oxa-chinuclidinium- salzes	33
1) Die Bildung und der Strukturbeweis des Anti- monpentachlorid-Addukts des β -[4-Tetrahy- dropyranyl]-äthylchlorids	33
2) Versuche zur Schliessung des 1-Oxa-chinu- clidiniumringes	34
Abbildung 1)	35
EXPERIMENTELLER TEIL	38
1) Verbesserte Darstellung von Tetrahydropyran-4- carbonsäurechlorid (VIII)	38
2) Reduktion des Tetrahydropyran-4-carbonsäure- chlorids mit Lithiumaluminiumhydrid	38
3) Darstellung von 3,5-Dinitrobenzoesäure-[4-Tetra- hydropyranyl]-methylester	39
4) Verseifung des Esters XIV	40
5) Darstellung von 4-Tetrahydropyranyl-diazo- keton (IX)	40
6) Darstellung von Chlormethyl-[4-Tetrahydropyranyl]- keton (X)	42

	Seite
7) Darstellung von 4-Tetrahydropyran-yl-essigsäure- äthylester (XI)	43
8) Reduktion des 4-Tetrahydropyran-yl-essigsäure- äthylesters (XI) zum β -[4-Tetrahydropyran-yl]- äthanol	44
9) Darstellung von 3,5-Dinitrobenzoesäure-[4-Tetra- hydropyran-yl]-äthylester	45
10) Darstellung von β -[4-Tetrahydropyran-yl]-äthyl- chlorid (IV)	45
11) Darstellung von Tetrahydropyran-4-carbonsäure- methylester (XV)	46
12) Darstellung von 4-Tetrahydropyran-yl-carbinol (XIII)	46
13) Darstellung von 4-Tetrahydropyran-yl-methyl- chlorid (V)	47
14) Darstellung von β -[4-Tetrahydropyran-yl]-äthyl- chlorid-Antimonpentachlorid-Addukt (VI)	48
15) Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefel- dioxid	49
Tabellen	50
Literaturverzeichnis	51

1. T E I L

ÜBER DIE DARSTELLUNG VON PERLSCHNURARTIG AUFGEBAUTEN

HALOGEN-KOHLENWASSERSTOFFEN

E I N L E I T U N G

=====

Das RAOULT'sche Gesetz erweist sich nach F. KLAGES¹⁾ und Mitarbeitern, bei Verbindungen mit perlschnurartigem Aufbau der Moleküle in vielen Fällen als ungültig.

In früheren Versuchen traten sowohl an verschiedenen Oligosacchariden mit glykosidischer Verknüpfung, als auch an Oligodepsiden mit esterartiger Verknüpfung der Ringbausteine und an den Halogensubstitutionsprodukten der höheren Homologen des Diphenylmethans mit reinen Kohlenwasserstoffbrücken zwischen den Ringgliedern osmotische Anomalitäten auf, die eine Molekülgrösse von nur ein oder zwei Ringeinheiten annehmen liessen, obwohl durch verschiedene chemische und physikalische Methoden die wirkliche Molekülgrösse bekannt war.

Auf Grund bisheriger Versuchsergebnisse scheint dieser Anomalieeffekt ausschliesslich von der Molekülform abzuhängen. Er tritt nur dann auf, wenn mehrere, relativ schwere Ringbausteine durch leicht bewegliche Atombrücken miteinander verbunden sind.

Nach den vorliegenden Ergebnissen wurden folgende Gesetzmässigkeiten festgestellt:

a) Das Lösungsmittel der Substanzen muss von kleinerem Molekulargewicht als das durchschnittliche Ringgewicht der Perlschnurverbindungen sein. So wurden bisher nur in Dioxan und Eisessig mit Molekulargewichten unter Hundert, nicht aber in Bromoform und Campher anomale Gefrierpunkterniedrigungen gemessen.

Nach F. KLAGES, E. MERGENTHALER und H. HAURY²⁾ reicht

jedoch das Gewicht der Benzolkerne allein nicht aus, um bei osmotischen Messungen Anomalieeffekte hervorzu-
rufen. Es mussten deshalb die Kerne mit Halogenatomen
beschwert werden.

b) Der anomale osmotische Effekt tritt nur dann auf,
wenn mindestens drei ringförmige Bausteine miteinander
in gerader Anordnung verbunden sind.

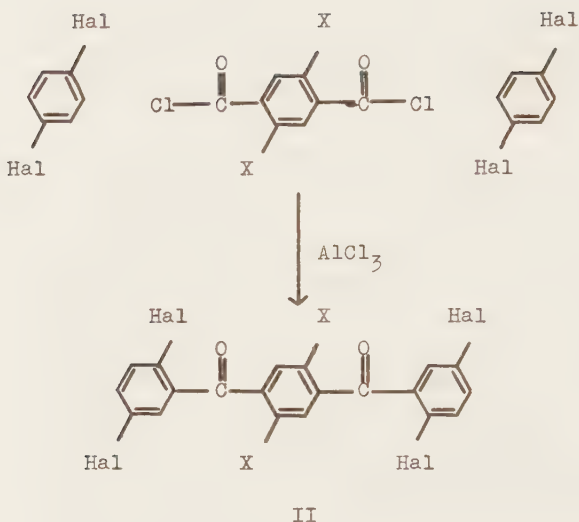
Zur Erweiterung des Versuchsmaterials, das zur Erfor-
schung dieser Anomalieeffekte erforderlich ist, war es
die Aufgabe der vorliegenden Diplomarbeit, die ich auf
Anregung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages durchge-
führt habe, Perlschnurmoleküle mit mindestens drei Ring-
bausteinen zu synthetisieren, die eine aus nur einem
C-Atom bestehende Atombrücke zwischen den Ringgliedern
enthalten. Als Ringbausteine wurden durch Halogenatome
beschwerte Benzolkerne in Aussicht genommen.

THEORETISCHER TEIL =====

I. Versuchsplanung. =====

Als Darstellungsmethode perlschnurartiger Verbindungen wurde die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion in Erwägung gezogen. Da ein dreigliedriges Molekül vom Typ des p-Dibenzylbenzols aufgebaut werden sollte, schien es für eine Darstellung sehr geeignet, die beiden endständigen Glieder gleichzeitig in den mittleren Baustein einzuführen. Für die Auswahl der Vorstufen dieser Bausteine war weiterhin der Gesichtspunkt massgebend, dass im Gegensatz zu den früheren Versuchen von F. KLAGES²⁾ exakt definierte Verbindungen mit bekannter Stellung der Halogene in den Kernen dargestellt und die Chlorierung nicht erst nachträglich vorgenommen werden sollte. Deshalb war es nötig, die Synthese der Perlschnurverbindungen mit bereits halogenierten Benzolderivaten durchzuführen.

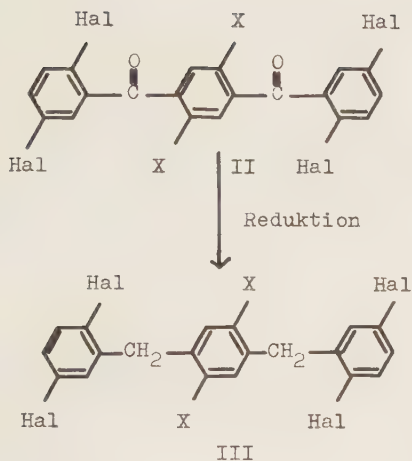
Als Ausgangsverbindungen für den mittleren Baustein waren zunächst Terephthalylchlorid (I, für X = H) und sein Dichlorderivat, das 2,5-Dichlor-terephthalylchlorid (I, für X = Cl) vorgesehen, die im Sinne der folgenden Gleichung mit Halogenbenzolen zu halogensubstituierten Terephthalophenonen vom Typus II umgesetzt werden sollten:



Als geeignete Halogenderivate des Benzols für die äusseren Ringbausteine wurden p-Dichlorbenzol und p-Dibrombenzol gewählt, weil in diesen Verbindungen sämtliche C-H-Gruppen gleichwertig sind und nur ein einziges Substitutionsprodukt entstehen kann. Das Auftreten von Isomerengemischen wird dadurch vermieden.

Weiterhin war vorgesehen, die halogensubstituierten Terephthalophenone des Typus II, die an sich bereits interessante Perlschnurmoleküle darstellen, zu den sauerstofffreien Halogenverbindungen des Typus III zu reduzieren, in denen die Ringbausteine nur noch durch CH_2 -Gruppen miteinander verknüpft sind:

Die folgende Gleichung soll dies bildlich veranschaulichen:



II. Darstellung von Ausgangsverbindungen.

a) 2,5-Dichlor-terephthalsäure.

Für die Darstellung der nach A. WHEELER und M. MORSE³⁾ durch Oxydation von 2,5-Dichlor-p-xylol mit Salpetersäure im Einschlussrohr erhältlichen 2,5-Dichlor-terephthalsäure wurde ein etwas einfacher durchzuführendes Verfahren ausgearbeitet. Es beruht auf der Oxydation von 2,5-Dichlor-p-xylol mit Kaliumpermanganat in neutralem oder alkalischem Medium und führte in etwa 50 %iger Ausbeute zum Ziel. Bei weiteren Versuchen mit Chromtrioxyd in Essig als Oxydationsmittel konnte dagegen nur eine 25-30 %ige Ausbeute erzielt werden.

b) 2,5-Dichlor-terephthalylchlorid.

Die Darstellung des 2,5-Dichlor-terephthalylchlorids konnte gegenüber den Angaben von S. LEVY und A. CURCHOD⁴⁾, die die Dichlor-dihydro-terephthalsäure mit Phosphorpen-
tachlorid umsetzten, durch Verwendung von Thionylchlorid als Chlorierungsmittel wesentlich verbessert werden.

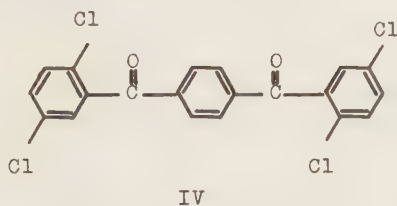
III. Synthetische Versuche.

=====

1) Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Terephthalylchlorids
mit p-Dichlorbenzol.

p-Dichlorbenzol lässt sich nach F. KLAGES und L. SASS⁵⁾ erst unter wesentlich schärferen Bedingungen nach FRIEDEL-CRAFTS substituieren als Benzol. Die geplante Umsetzung konnte deshalb nicht mehr in Schwefelkohlenstoff als Lösungsmittel durchgeführt werden. Bei Verwendung von Terephthalylchlorid kam die Reaktion erst zwischen 130 - 140° in Gang, doch erwies es sich als zweckmässig, noch schärfere Reaktionsbedingungen zu wählen und beim Siedepunkt des p-Dichlorbenzols (173°) zu arbeiten. Hier konnte nach 10-stündiger Reaktionsdauer das gewünschte 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalophenon (II, für X = H) in 86 %iger Ausbeute gewonnen werden.

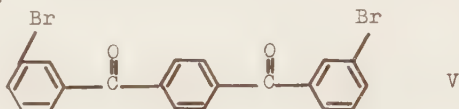
Die folgende Formel gibt die dargestellte Verbindung bildlich wieder.



2) Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des Terephthalylchlorids
mit p-Dibrombenzol.

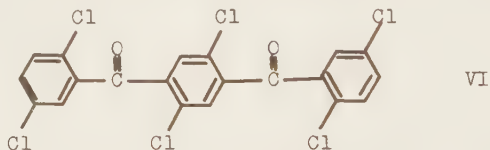
Die Substitution des p-Dibrombenzols geht noch schwerer vor sich als die des p-Dichlorbenzols. Es wurde daher von vornherein in der Schmelze gearbeitet. Hier entstand bei einer Reaktionstemperatur zwischen $170 - 180^{\circ}$ das unten beschriebene Reaktionsprodukt vom Schmelzpunkt $270 - 271^{\circ}$ nur in 2 - 3 %iger Ausbeute, sodass die Temperatur noch weiter gesteigert werden musste. Eine maximale Ausbeute von 13 % der Theorie wurde beim Siedepunkt des p-Dibrombenzols (219°) erreicht, während bei noch höherer Temperatur ($220 - 240^{\circ}$) die Verharzungsprodukte so überwiegen, dass die Verbindung vom Schmelzpunkt $270 - 271^{\circ}$ nicht mehr isolierbar war. Das erwähnte Reaktionsprodukt wurde zunächst für das erwartete 2,5,2'',5''-Tetrabrom-terephthalophenon (II, für $X = H$) gehalten, doch ergab die Elementaranalyse die ungefähre Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_2Br_2$. Es muss also eine Bromabspaltung stattgefunden haben. In der Annahme, dass die Bromabspaltung aus sterischen Gründen in o-Stellung zu dem eintretenden Terephthalylrest er-

folgt, dürfte es sich bei der beschriebenen Verbindung vom Schmelzpunkt $270 - 271^{\circ}$ um 3,3"-Dibrom-terephthalophenon handeln.



3) Die FRIEDEL-CRAFTS-Reaktion des 2,5-Dichlor-terephthalylchlorids mit p-Dichlorbenzol.

Der Umsatz des p-Dichlorbenzols mit 2,5-Dichlor-terephthalylchlorids nach FRIEDEL-CRAFTS konnte unter den gleichen Bedingungen wie die Reaktion mit Terephthalylchlorid durchgeführt werden und ergab das gewünschte 2,5,2',5',2'',5'''-Hexachlor-terephthalophenon in fast 90 %iger Ausbeute.



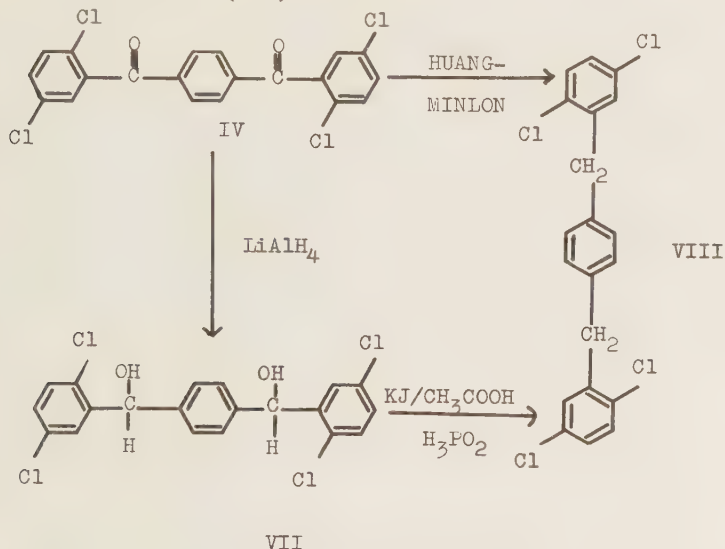
IV. Versuche zur Reduktion der halogensubstituierten

Terephthalophenone zu halogensubstituierten Kohlenwasser-
stoffen.
=====

1) Die Reduktion des 2,5,2'',5'''-Tetrachlor-terephthalophenons.

Für die Reduktion der Ketogruppen zu Methylengruppen

kam einerseits das von HUANG-MINLON⁶⁾ verbesserte Verfahren nach KISHNER-WOLFF, andererseits die Zweistufenreaktion über das Diol (VII) in Betracht:



a) nach HUANG-MINLON.

Die Reduktion des 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalophenons (IV) zum halogensubstituierten Kohlenwasserstoff (VIII) verlief glatt in ca. 80 %iger Ausbeute. Das sich intermediär bildende Dihydrazon konnte nicht isoliert werden. Seine weitere Umsetzung zum halogensubstituierten Kohlenwasserstoff erfolgte bereits beim 10 - 12-stündigen Er-

hitzen der alkalischen 80 %igen Hydrazinhydratlösung auf 140°.

b) mit Lithiumaluminiumhydrid.

Die Reduktion des 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalophenons zum Diol (VII) mit Lithiumaluminiumhydrid gelang in abs. Tetrahydrofuran als Lösungsmittel ebenfalls in befriedigender Weise. Für die Substitution der Hydroxylgruppe durch Wasserstoff eignete sich am besten die Behandlung mit Jodwasserstoff nach dem indirekten Verfahren von CH. DUFRAISE und L. VELLUZ⁷⁾. Die Gesamtausbeute über beide Stufen betrug 65 - 70 % der Theorie.

2) Die Reduktion des 3,3"-Dibrom-terephthalophenons.

Die Reduktion des 3,3"-Dibrom-terephthalophenons (V) wurde nach der Methode von HUANG-MINLON durchgeführt.

Nach 8 - 9-stündigem Erhitzen der alkalischen 80 %igen Hydrazinhydratlösung auf 140 - 150° konnte das Diketon in 75 %iger Ausbeute zum 3,3"-Dibrom-p-dibenzylbenzol reduziert werden.

3) Die Reduktion des 2,5,2',5',2",5"-Hexachlor-terephthalophenons.

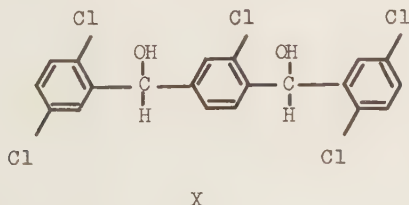
a) Versuch zu Reduktion nach HUANG-MINLON.

Die Reduktion von VI war auch unter energischen Bedingungen nicht zu erzielen. Da VI zurückgewonnen wurde, ver-

hinderte der Orthoeffekt schon die Hydrazonbildung.

b) Versuch zur Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid.

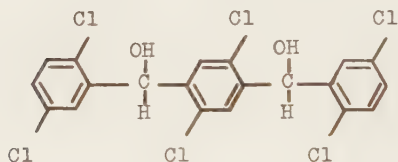
Nach der Reduktion von VI in abs. Äther ergaben mehrere Chloranalysen, dass bei der Umsetzung des Hexachlor-terephthalophenons mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol ein Chloratom abgespalten wird. Nachdem die Reduktion des 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalophenons mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol (VIII) glatt verläuft und ein scharf schmelzendes einheitliches Reaktionsprodukt entsteht, erscheint die Annahme gerechtfertigt, dass das bei der Umsetzung des Hexachlor-terephthalophenons eliminierte Chloratom aus dem mittleren Kern stammt und der Dialkohol (X) als einziges Reaktionsprodukt entstanden ist.



c) Reduktion mit Natriumborhydrid.

Um die Chlorabspaltung zu vermeiden, gingen wir zu Natriumborhydrid als wesentlich milderem Reduktionsmittel über. Im Gegensatz zum Lithiumaluminiumhydrid bietet es den weiteren Vorteil, dass mit ihm in methanolischer, äthanolischer und sogar in wässriger Lösung gearbeitet

werden kann, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Wegen der grösseren Reaktionsträgheit des Natriumborhydrids musste die Reduktion des Hexachlor-terephthalophenons in siedendem 96 %igem Äthanol vorgenommen werden. Sie führte nach vierstündigem Erhitzen in nahezu 80 %iger Ausbeute zum gewünschten Diol (XI).



XI

Die Eliminierung der OH-Gruppe im Diol XI zum halogensubstituierten Kohlenwasserstoff (III, für X = Cl) wurde in Eisessig als Lösungsmittel mit Kaliumjodid und unterphosphoriger Säure versucht.

Wider Erwarten trat auch hier Chlorabspaltung ein. Der gefundene Chlorgehalt (38,16 %) weist darauf hin, dass kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern ein Gemisch an halogensubstituierten Kohlenwasserstoffen vorliegt.

EXPERIMENTELLER TEIL

=====

1) Neue Darstellung von 2,5-Dichlor-terephthalsäure.

a) Die Oxydation von 2,5-Dichlor-p-xylol mit Kaliumpermanganat.

30 g 2,5-Dichlor-p-xylol⁸⁾ werden in einem 2-Liter-Dreihalskolben mit einer Lösung von 110 g Kaliumpermanganat in 1700 ccm destilliertem Wasser versetzt. Die Flüssigkeit wird bei ständigem, kräftigem Rühren zum Sieden erhitzt und 17 - 20 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Nach der angegebenen Zeit ist die eingesetzte Kaliumpermanganatmenge quantitativ in Braunstein übergeführt. Das Mangandioxyd wird abgenutscht und einige Male mit heissem, destilliertem Wasser gewaschen. Das Filtrat versetzt man sodann mit 50 ccm konz. Salzsäure, wobei die 2,5-Dichlor-terephthalsäure ausfällt. Die Ausbeute beträgt nach der Umkristallisation aus destilliertem Wasser 50 % d. Th. Die Substanz bildet weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 307 - 308°.

b) Die Oxydation von 2,5-Dichlor-p-xylol mit CrO₃ in Eisessig.

Die Oxydation des 2,5-Dichlor-p-xylols zur 2,5-Dichlor-

terephthalsäure wird in einem 1-Liter-Dreihalskolben vorgenommen, der mit Rückflusskühler, Rührwerk und Tropftrichter versehen ist. Man gibt zu 30 g Dichlor-p-xylol 200 ccm Eisessig und füt bei Zimmertemperatur unter kräftigem Rühren langsam 100 g CrO_3 gelöst in 650 ccm Eisessig hinzu. Anschliessend wird die Lösung langsam zum Sieden erhitzt und 5 - 6 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Nun lässt man abkühlen, verdünnt mit destilliertem Wasser und filtriert die ausgefallene 2,5-Dichlor-terephthalsäure ab. Wenn man zum Filtrat verdünnte Schwefelsäure gibt, zur Trockne verdampft, anschliessend mit etwas Wasser erwärmt und dann abkühlen lässt, kann noch weitere 2,5-Dichlor-terephthalsäure gewonnen werden. Die so erhaltenen Rohprodukte löst man zu ihrer Reinigung in Natronlauge, extrahiert mit Äther, um nicht umgesetztes 2,5-Dichlor-p-xylol zu entfernen, und säuert die wässrige Lösung nach Abtrennung der Ätherschicht mit Salzsäure an. Auf diese Weise erhält man die 2,5-Dichlor-terephthalsäure in relativ guter Reinheit mit wechselnder Ausbeute zwischen 25 - 30 % d. Th. Schmelzpunkt wie bei Versuch a).

2) Neue Darstellung von 2,5-Dichlor-terephthalylchlorid.

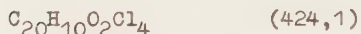
50 g 2,5-Dichlorterephthalsäure werden in einem 250 ccm-Kolben mit 150 ccm Thionylchlorid versetzt und kräftig 7 - 9 Stunden über dem Drahtnetz am Rückflusskühler gekocht. Es setzt sofort eine starke Chlorwasserstoff- und Schwefeldioxyd-Entwicklung ein. Die Überführung in das Säurechlorid ist beendet, wenn sich die

Säure vollständig gelöst hat und keine Gasentwicklung mehr festzustellen ist. Das überschüssige Thionylchlorid wird durch Vakuumdestillation entfernt und der Rückstand mit 150 ccm Ligroin (Sdp. 80 - 110°) versetzt. Man erhitzt zum Sieden, gibt etwas Aktivkohle hinzu und filtert die heisse Lösung durch ein Faltenfilter ab. Das in der Kälte rein weiss auskristallisierende 2,5-Dichlor-terephthalylchlorid wird abgenutscht, zuerst an der Luft und anschliessend im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Aus Ligroin kristallisiert es in feinen Nadeln aus. Reinausbeute: 52 g (= 90 % d. Th.) Fp. 80,5 - 81°.

3) Darstellung von 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalophenon.

Zu 80 g p-Dichlorbenzol werden in einem 250 ccm-Dreihalskolben mit abgedichtetem Rührwerk und Rückflusskühler (Calciumchloridrohr) 14 g Terephthalylchlorid und 22 g (2,4 Mol) feinst gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid gegeben. Erst nach völligem, vorsichtigem Zusammenschmelzen des p-Dichlorbenzols, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient, wird unter starker Rührung kräftiger erhitzt und die Temperatur auf 130 - 140° erhöht. Es setzt eine stürmische Chlorwasserstoffentwicklung ein, die etwa 1 Stunde andauert und dann abnimmt. Man steigert anschliessend die Temperatur im Laufe von 10 Stunden bis auf 190° (Ölbad). Nach insgesamt 11 Stunden Reaktionsdauer ist fast keine Chlorwasserstoffentwicklung mehr festzustellen. Zur Aufarbeitung wird die noch heisse, braune Schmelze auf ungefähr 500 g Eis und 100 ccm konz. Salzsäure gegossen,

wobei die organische Substanz in Form einer bröckligen Masse ausfällt. Diese unterwirft man solange einer Wasserdampfdestillation, bis alles überschüssige p-Dichlorbenzol vollständig übergegangen ist. Zur Entfernung von eventuell noch vorhandener Terephthalsäure kocht man das braune Reaktionsprodukt 15 Minuten mit 2 n Natronlauge. Anschliessend wird das Rohprodukt getrocknet und aus 96 %igem Äthanol umkristallisiert, wobei das Tetrachlor-terephthalophenon zunächst in hellbraunen Nadeln ausfällt. Durch minutenlanges Kochen mit Aktivkohle wird die Verbindung weiss erhalten. Schmp.: 165 - 166°C. Die Reinausbeute beträgt 86 % d. Th.



C-H-Bestimmung:

Cl-Bestimmung:

4,574 mg Substanz 9,522 mg CO₂
 0,917 mg H₂O

Ber.: C 56,63 % H 2,37 % Cl 33,49 %

Gef.: C 56,77 % H 2,24 % Cl 33,30 %

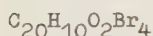
Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 410,4; 407

Ein Umkristallisieren aus Eisessig ist ebenfalls möglich (Nadeln). In Äther ist das Tetrachlor-terephthalophenon sehr schwer, in Aceton schon bei Zimmertemperatur leicht löslich. Aus Ligroin kristallisiert die Verbindung nadelförmig aus.

4) Versuch zur Darstellung von 2,5,2",5"-Tetrabrom-terephthalophenon.

In einem 500 ccm-Dreihalskolben, der mit abgedichtetem

Rührwerk, Rückflusskühler und einem Calciumchloridrohr versehen ist, werden zu 200 g p-Dibrombenzol 20 g Terephthalylchlorid und 30 g (2,4 Mol) feinst gepulvertes, wasserfreies Aluminiumchlorid gegeben. Erst nach völligem, vorsichtigem Zusammenschmelzen des p-Dibrombenzols, das gleichzeitig als Lösungsmittel dient, wird anschliessend kräftig gerührt und die Temperatur auf 140 - 150° erhöht. Es setzt eine stürmische Chlorwasserstoffentwicklung ein, die 2 - 3 Stunden dauert und dann schwächer wird. Sodann steigert man die Temperatur auf 220 - 225° (Ölbad) und bricht die Reaktion nach insgesamt 20 Stunden ab. Die Aufarbeitung des Ansatzes geschieht wie beim Vorversuch. Nur erfordert die Entfernung des überschüssigen p-Dibrombenzols durch Wasserdampfdestillation wegen seines höheren Siedepunkts wesentlich längere Zeit. Die Umkristallisation des Rohprodukts geschieht in diesem Falle aus Essigsäureanhydrid. Durch minutenlanges Kochen mit Aktivkohle wird die Verbindung weiss erhalten und kristallisiert schuppenartig aus. Schmp.: 270 - 271°. Reinausbeute: 13 % d. Th.



(602,1)

Ber.: C 39,9 % H 1,67 % Br 53,15 %



(443,9)

C-H-Bestimmung:

Br-Bestimmung:

5,149 mg Substanz 10,347 mg CO₂

1,340 mg H₂O

Ber.: C 54,0 % H 2,7 % Br 36,0 %

Gef.: C 54,8 % H 2,9 % Br 34,8 %

5) Darstellung von 2,5,2',5',2'',5'''-Hexachlor-terephthalophenon.

25 g 2,5-Dichlor-terephthalylchlorid, 150 g p-Dichlorbenzol und 30 g wasserfreies Aluminiumchlorid werden in einem 500 ccm-Dreihalskolben, der mit abgedichtetem Rührwerk, Rückflusskühler und Calciumchloridrohr versehen ist, vorsichtig bis zur Schmelze erhitzt. Anschliessend wird kräftig gerührt und die Innentemperatur auf 130° gesteigert. Es setzt eine überaus heftige Chlorwasserstoffentwicklung ein, die ungefähr eine Stunde andauert und dann kontinuierlich schwächer wird. Daraufhin erhöht man die Ölbadtemperatur auf 190 - 195° und bricht nach insgesamt 10 Stunden die Reaktion ab. Zur Aufarbeitung wird das noch warme, flüssige Reaktionsgemisch unter kräftigem Rühren auf eine Mischung von etwa 700 g Eis und konz. Salzsäure gegossen, wobei die organischen Produkte wie bei den vorhergehenden Versuchen in Form einer bröckligen gelbbraunen Substanz ausfallen. Diese unterwirft man zur Entfernung des überschüssigen p-Dichlorbenzols einer Wasserdampfdestillation. Das mit Wasserdampf nicht übergehende Rohprodukt kocht man einige Minuten mit 2 n Natronlauge, um eventuell nicht umgesetzte Dichlor-terephthalsäure zu entfernen. Das Umkristallisieren des so erhaltenen Reaktionsprodukts erfolgt zuerst aus Nitrobenzol und anschliessend aus Essigsäureanhydrid, aus dem es federfahnenförmig auskristallisiert. Schmp.: 257 - 258°. Reinausbeute: 88 % d. Th.

$C_{20}H_8O_2Cl_6$ (493,06)

C-H-Bestimmung:

3,273 mg Substanz 5,869 mg CO_2

0,547 mg H_2O

Ber.: C 48,7 % H 1,63 %

Gef.: C 48,9 % H 1,8 %

Cl-Bestimmung: Ber.: Cl 43,2 % Gef.: Cl 43,0 %

Molekulargewichtsbestimmung nach Rast: 466; 480,5

6) Die Reduktion des 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalophenons
nach KISHNER-WOLFF in der Variation von HUANG-MINLON.

In einem 100 ccm-Kolben werden 4 g Tetrachlor-terephthalophenon, 25 ccm Diäthylenglykol und 10 ccm 80 %ige Hydrazinhydratlösung bei 140° Innentemperatur im Ölbad erhitzt. Anschliessend giesst man die abgekühlte Lösung auf Eis, wobei sich ein hellbraun gefärbter Stoff abscheidet. Das Reaktionsprodukt lässt sich aus Eisessig umkristallisieren und fällt daraus in feinen Nadeln aus. Aus Aceton kristallisiert es blättchenförmig. Der halogensubstituierte Kohlenwasserstoff ist rein weiss. Schmp. 146 - 147°. Die Reinausbeute beträgt 82 % d. Th.

$C_{20}H_{14}Cl_4$ (396,1)

C-H-Bestimmung:

Cl-Bestimmung:

4,401 mg Substanz 9,811 mg CO₂

1,341 mg H₂O

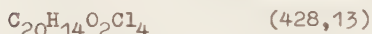
Ber.: C 60,65 % H 3,56 % Cl 35,85 %

Gef.: C 60,79 % H 3,4 % Cl 36,05 %

7) Die Reduktion des 2,5,2",5"-Tetrachlor-terephthalophenons mit Lithiumaluminiumhydrid zum Diol VII in
abs. Tetrahydrofuran.

4 g Tetrachlor-terephthalophenon werden in einem

250 ccm-Dreihalskolben mit abgedichtetem Rührwerk und Rückflusskühler versehen in 150 ccm wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und anschliessend kräftig gerührt. Aus einem mit Calciumchloridrohr geschützten Tropftrichter wird innerhalb von 3 - 4 Stunden eine Suspension von 0,8 g Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm abs. Tetrahydrofuran hinzugefügt. Anschliessend wird eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht und daraufhin $\frac{3}{4}$ der Tetrahydrofuranmenge abdestilliert. Den Rest giesst man auf Eiswasser und gibt sodann 15 ccm konz. Salzsäure hinzu. Es fällt eine weisse Substanz aus, die über Calciumchlorid getrocknet wird. Das Umkristallisieren des erhaltenen Diols erfolgt aus Eisessig, aus dem es in feinen Nadeln ausfällt. Schmp. 223 - 224°. Reinausbeute: 80 % d. Th.



Zerewitinoffbestimmung:	Ber.: OH 7,94
(in Anisol)	Gef.: OH 7,56

8) Darstellung von 2,5,2",5"-Tetrachlor-p-dibenzylbenzol.

3 g Diol werden in 120 ccm Eisessig gelöst und anschliessend mit 6 g möglichst fein gepulvertem Kaliumjodid zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe des Kaliumjodids tritt eine sofortige Jodausscheidung ein, die nach dem Versetzen der Lösung mit 5ccm 60 %iger unterphosphoriger Säure wieder vollständig verschwindet. Hierauf wird drei Stunden unter Rückflusskühlung gekocht und anschliessend bis auf 50 ccm des ursprünglichen Volumens eingeengt. Die Restmenge giesst man auf Wasser, wobei der Halogen-Kohlen-

wasserstoff ausfällt. Das Rohprodukt wird aus Eisessig umkristallisiert. Schmp. $146 - 147^{\circ}$. Die Reinausbeute beträgt 85 % d. Th.

Cl-Bestimmung:	Ber.: Cl	35,85 %
	Gef.: Cl	36,00 %

9) Reduktion des 3,3"-Dibrom-terephthalophenons nach

HUANG-MINLON.

3 g Dibrom-terephthalophenon, 20 ccm Diäthylenglykol und 6 ccm 80 %ige Hydrazinhydratlösung erhitzt man 9 - 10 Stunden auf $140 - 150^{\circ}$. Nach dem Abkühlen wird auf Eis gegossen und das bräunlich ausfallende Rohprodukt aus wenig Eisessig umkristallisiert. Die Verbindung schmilzt bei $123 - 124^{\circ}$ und die Reinausbeute beträgt 79 % d. Th.

$C_{20}H_{16}Br_2$ (416,13)

Br-Bestimmung:	Ber.: Br	38,46 %
	Gef.: Br	39,15 %

10) Versuch zur Reduktion des 2,5,2',5',2'',5''-Hexa-

chlor-terephthalophenons nach HUANG-MINLON.

6 g Hexachlor-terephthalophenon, 40 ccm Diäthylenglykol und 12 ccm 80 %ige Hydrazinhydratlösung wurden auf $130 - 140^{\circ}$ Ölbadtemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten versetzte man die Reaktionslösung mit 7 g fein gepulverter Natron-

lauge und steigerte im offenen Kolben die Badtemperatur innerhalb von einer Stunde auf 200° . Diese Temperaturstufe wurde 3 Stunden lang beibehalten. Beim Giessen der erkalteten Lösung auf Eis schied sich ein hellbraun gefärbter Stoff ab, der nach minutenlangem Kochen mit Aktivkohle in Essigsäureanhydrid bei $257 - 258^{\circ}$ schmolz und sich auf Grund eines Mischschmelzpunkts und einer Halogenbestimmung als die reine Ausgangsverbindung erwies.

11) Versuch zur Darstellung des Dihydrazons IX.

3 g Hexachlor-terephthalophenon wurden in 20 ccm Diäthylenglykol suspendiert und mit 8 ccm 97 %iger Hydrazinhydratlösung 20 Stunden im Ölbad auf 160° (Badtemperatur) erhitzt. Die abgekühlte Reaktionslösung wurde anschließend auf Wasser gegossen und die hellbraun ausfallende Substanz aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Sie erwies sich ebenfalls auf Grund ihres Schmelzpunkts und Mischschmelzpunkts mit Hexachlor-terephthalophenon als die unveränderte Ausgangsverbindung.

12) Versuch zur Reduktion des 2,5,2',5',2'',5'''-Hexachlor-terephthalophenons mit Lithiumaluminiumhydrid in abs. Äther.

Hexachlor-terephthalophenon ist in abs. Äther ausserordentlich schwer löslich. Die Reduktion zum Diol wurde deshalb in Suspension vorgenommen:

8 g Diketon werden in einem 500 ccm-Dreihalskolben

mit abgedichtetem Rührwerk und Rückflusskühler (Calciumchloridrohr) in 200 ccm abs. Äther suspendiert und sodann kräftig gerührt. Von dem verwendeten käuflichen Lithiumaluminiumhydrid, das sich in Äther sehr schlecht löst, übergiesst man 1,6 g mit 150 ccm trockenem Äther und lässt es in dieser teilweise ungelösten Form zum suspendierten Hexachlor-terephthalophenon innerhalb von 3 - 4 Stunden hinzutropfen. Anschliessend wird eine Stunde unter Rückflusskühlung gekocht und nach dieser Zeit etwa 80 % des Äthers abdestilliert. Die Restmenge giesst man daraufhin auf Eiswasser und gibt 20 ccm konz. Salzsäure hinzu. Es fällt eine weisse Substanz aus, die im evakuierten Exsiccator über Calciumchlorid getrocknet wird. Das Produkt kristallisiert aus Eisessig in Nadeln aus und schmilzt bei 226 - 227°. Reinausbeute: 60 % d. Th.

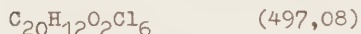
Die Substanz zeigte gegenüber dem erwarteten Diol (XI) einen zu geringen Chlorgehalt.

$C_{20}H_{12}O_2Cl_6$	(497,08)	Ber.: Cl	42,85 %
		Gef.: Cl	39,79 %
$C_{20}H_{13}O_2Cl_5$	(462,58)	Ber.: Cl	38,5 %
		Gef.: Cl	39,3 %
Zerewitinoffbestimmung:		Ber.: OH	6,86
(in Anisol)		Gef.: OH	7,82

13) Reduktion des 2,5,2',5',2'',5'''-Hexachlor-terephthalophenons mit Natriumborhydrid zum Diol XI in 96 %igem Äthanol.

5 g Hexachlor-terephthalophenon werden in einem 500 ccm-Dreihalskolben, der mit Rührwerk und Rückflusskühler ver-

sehen ist, in 250 ccm 96 %igem Alkohol suspendiert und anschliessend zum Sieden erhitzt. Zum siedenden Äthanol, in dem sich das Diketon nicht löst, lässt man im Laufe von 30 - 40 Minuten unter kräftigem Rühren eine Lösung von 1,5 g Natriumborhydrid in 100 ccm Alkohol hinzutropfen. Im Verlaufe der Reaktion löst sich das Diketon nach etwa einstündiger Versuchsdauer klar auf. Es wird noch 3 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht und daraufhin etwa 300 ccm des 96 %igen Alkohols abdestilliert. Die Restmenge giesst man auf Wasser und fügt 20 - 30 ccm konz. Salzsäure hinzu. Es fällt eine weisse Substanz aus, die abgesaugt und bei 150° im Trockenschrank getrocknet wird. Das Reaktionsprodukt kristallisiert aus Essigester nadelförmig aus und zeigt nunmehr den erwarteten Chlorgehalt. Das Diol lässt sich ebenfalls aus Tetrachlorkohlenstoff und aus Benzol umkristallisieren. Schmp. 280 - 281°. Die Reinausbeute beträgt 77 % d. Th.



Cl-Bestimmung:	Ber.: Cl 42,8 %
	Gef.: Cl 42,4 %

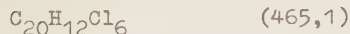
Zerewitinoffbestimmung:	Ber.: OH 6,86
(in Anisol)	Gef.: OH 6,27

14) Versuch zur Reduktion des Diols zum 2,5,2',5',2'',5''-

Hexachlor-p-dibenzylbenzol.

In einem mit einem Rückflusskühler versehenen 100 ccm-Kolben versetzt man 3 g des Diols XI mit 80 ccm Eisessig und 6 g fein gepulvertem Kaliumjodid und erhitzt zum Sieden.

Anschliessend wird die Reaktionslösung abgekühlt und 5 ccm 60 %ige unterphosphorige Säure hinzugefügt. Die durch Zugabe des Kaliumjodids auftretende Jodausscheidung verschwindet daraufhin sofort wieder. Sodann wird 8 - 10 Stunden unter Rückflusskühlung gekocht. Zur Aufarbeitung des Reaktionsprodukts destilliert man ungefähr 170 ccm Eisessig ab und giesst die verbleibende Lösung auf Wasser, wobei die Halogenverbindung ausfällt. Sie wird über Calciumchlorid getrocknet und anschliessend aus Eisessig umkristallisiert (Nadeln). Schmp. 233 - 236°. Reinausbeute: 80 - 85 % d. Th.



Cl-Bestimmung: Ber.: Cl 45,8 % Gef.: Cl 38,16 %

2. T E I L

VERSUCHE ZUR SYNTHESE EINES

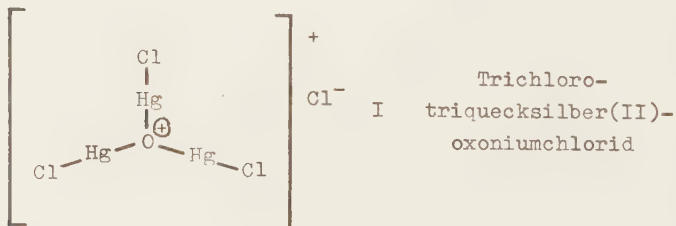
1-OXA-CHINUCLIDINIUMSALZES

E I N L E I T U N G

=====

Mit der Entdeckung der Trialkyloxoniumsalze ergibt sich die Frage nach der räumlichen Anordnung der drei Substituenten am Sauerstoff. Die Stereochemie des dreibindigen Sauerstoffs stellt aber ein noch kaum bearbeitetes Gebiet der organischen Chemie dar.

Wie der Schwefel in den Trialkylsulfoniumionen und der Stickstoff in den tertiären Aminen besitzt der dreibindige Sauerstoff neben seinen drei Substituenten noch ein ungebundenes Elektronenpaar. Es ist also beim tertiären Oxoniumion eine ähnliche pyramidale Konfiguration zu erwarten. Gegen diese Annahme spricht aber eine röntgenographische Untersuchung der Additionsverbindung von zwei Molekülen HgCl_2 an ein Molekül HgO von A. WEISS und Mitarbeiter⁹⁾. Der genannten Verbindung kommt auf Grund dieser Untersuchungen die nebenstehende Struktur eines Trichloro-triquecksilber (II)-oxoniumchlorids zu. Es ordnen sich die drei Quecksilber- und die drei Chloratome in einer gemeinsamen Ebene an.



Hieraus zogen die genannten Autoren den Schluss, dass sich auch der Sauerstoff in dieser Ebene befindet und somit auch ebene Konfiguration aufweist.

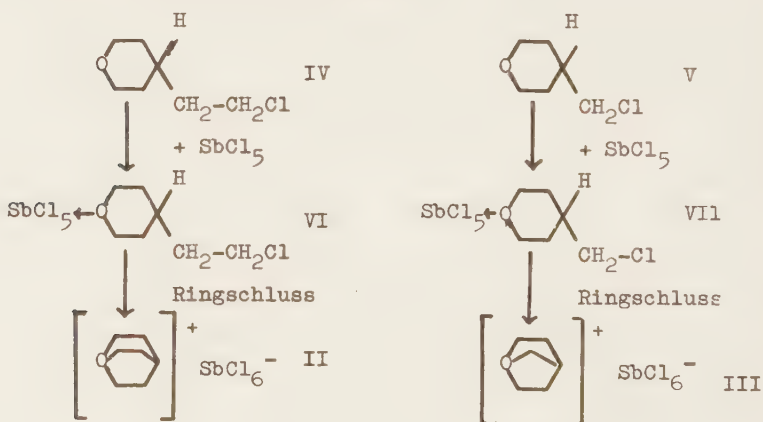
Um zu einer Entscheidung zwischen den beiden zur Diskussion stehenden Strukturen des tertiären Sauerstoffatoms zu gelangen, schien es wünschenswert, ihn in geeignete bicyclische Verbindungen einzubauen. Beispielsweise sollte ein chinuclidinartiges 1-Oxa-chinuclidiniumsalz (II) nur mit einer räumlich gewinkelten pyramidalen Struktur des Oxonium-O-Atoms vereinbar sein, da der Einbau eines eben konfigurierten Sauerstoffatoms eine zu starke Ringspannung hervorrufen würde.

Es war die Aufgabe der vorliegenden Untersuchungen, die ich auf Anregung und unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Friedrich Klages durchgeführt habe, die Synthese eines derartigen bicyclischen Oxoniumsalzes in Angriff zu nehmen.

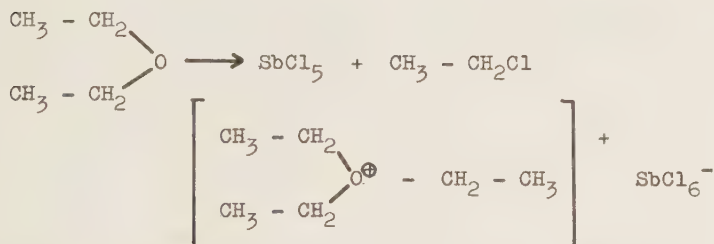
THEORETISCHER TEIL

I. Versuchsplanung

Ausser dem genannten 1-Oxa-chinuclidiniumsalz (II) wurde die Synthese der um eine CH_2 -Gruppe ärmeren homologen Verbindung III in Angriff genommen. Beide Substanzen sollten aus dem β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid (IV) bzw. aus dem 4-Tetrahydropyranyl-methylchlorid (V) durch Umsetzung mit Antimonpentachlorid im Sinne der folgenden Gleichung über die Antimonpentachlorid-Addukte (VI, VII) gebildet werden können:



H. MEERWEIN¹⁰⁾ hat schon im Jahre 1937 eine prinzipiell ähnliche Synthese von Triäthyl-oxonium-hexachloroantimonaten durchgeführt.



Unsere Versuche gliederten sich deshalb in zwei Teilaufgaben:

- a) Die Synthese der Ausgangsverbindungen IV und V mit Hilfe der üblichen organisch-chemischen Arbeitsverfahren und
- b) die Versuche zum Ringschluss im Sinne der angeführten Gleichung mit Hilfe der bei den Oxoniumsalzen ausgearbeiteten Arbeitsmethoden.

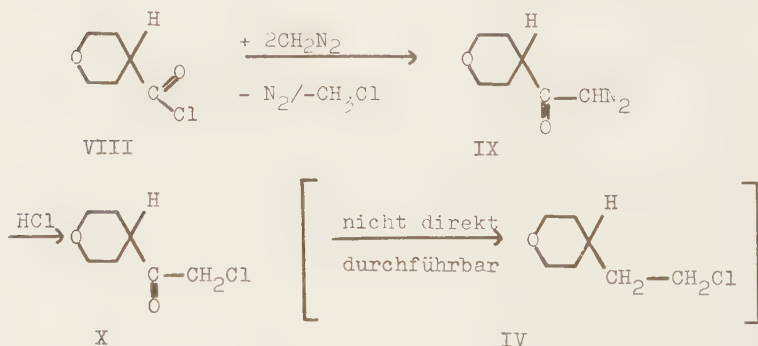
II. Die Synthese der Ausgangsverbindungen für die

Ringschlussreaktion.

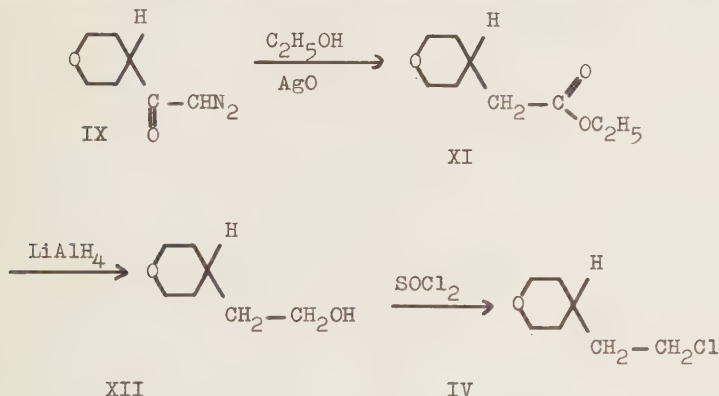
- 1) Die Darstellung von β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid (IV).

Als Ausgangssubstanz für die Darstellung der Verbin-

dung IV wählten wir die Tetrahydropyran-4-carbonsäure, die nach Angaben von G.H. HARNEST u. A. BURGER¹¹⁾ leicht durch Umsetzung von $\beta\beta'$ -Dichlordiäthyläther mit Natriummalonester zugänglich ist. Sie wurde mittels Thionylchlorids in ihr Säurechlorid (VIII) übergeführt, das ursprünglich nach Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid zum 4-Tetrahydropyranyl-carbinol und von diesem aus über eine Kolbesche Cyanidsynthese zum gewünschten β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid umgesetzt werden sollte. Nachdem sich dieser Weg aber nach Vorversuchen von E. MÜHLBAUER¹²⁾ als nicht gangbar erwies, wurde die Verlängerung der Kohlenstoffkette mit Hilfe der bekannten Diazoketonreaktion versucht. Hierbei gelang die Synthese des 4-Tetrahydropyranyldiazoketons (IX) ohne Schwierigkeit, und aus dem Diazoketon liess sich auch in glatter Reaktion das Chlormethyl-[4-Tetrahydropyranyl]-keton (X) gewinnen, aber die Reduktion dieses Ketons zu der gewünschten Verbindung IV bereitete Schwierigkeiten, weil sich die Ketogruppe weder nach CLEMMENSEN noch nach KISHNER-WOLFF umsetzen lässt.



Unter diesen Umständen wurde versucht, das Diazoketon mit Hilfe der WOLFF-Umlagerung¹³⁾ in den 4-Tetrahydropyranyl-essigsäureäthylester (XI) umzuwandeln, der sich mit Lithiumaluminiumhydrid zum β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthanol (XII) reduzieren und über dieses in das β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid überführen lassen sollte.

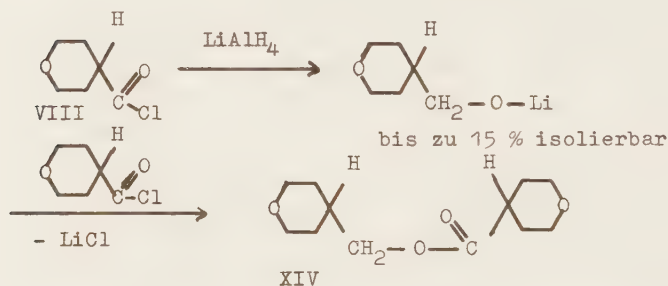


Dieser Weg erwies sich schliesslich als gangbar und wir erhielten das β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid (IV) in ausreichender Menge.

2) Die Synthese von 4-Tetrahydropyranyl-methylchlorid (V).

Wir versuchten zunächst das Säurechlorid VIII mit Lithiumaluminiumhydrid direkt zum entsprechenden Alkohol, dem 4-Tetrahydropyranyl-carbinol XIII zu reduzieren.

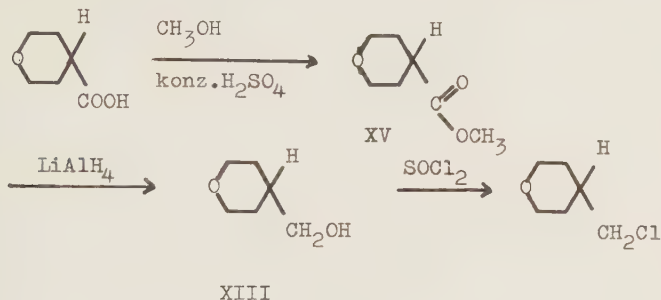
Die Reduktion führte jedoch selbst bei Anwendung eines sehr grossen Überschusses an Lithiumalanat und bei 20 - 25-stündiger Reaktionsdauer in nur 10 - 15 %iger Ausbeute zum Ziele, während in der Hauptmenge der entstehende Alkohol mit dem noch unveränderten Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorid den gegenüber Lithiumaluminiumhydrid praktisch beständigen Ester XIV bildete.



Die Struktur des Esters XIV konnte durch alkalische Spaltung zur Tetrahydropyran-4-carbonsäure und dem 4-Tetrahydropyranyl-carbinol, die sich leicht identifizieren liessen, exakt nachgewiesen werden.

Geht man jedoch statt von dem Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorid (VIII) von dem entsprechenden Methylester (XV) der Tetrahydropyran-4-carbonsäure aus, der sich von der freien Säure aus in der üblichen Weise durch Umsetzung mit Methylalkohol in Gegenwart von konz. Schwefelsäure gewinnen lässt, so führt die Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in 68 %iger Ausbeute zu dem 4-Tetrahydropyranyl-carbinol, und es wird keine störende Bildung des Esters XIV mehr beobachtet. Die Überführung des 4-Tetrahydropyranyl-carbinols (XIII) in die gewünschte Chlorverbindung (V)

geschah schliesslich wie bei der Substanz IV mit Hilfe von Thionylchlorid, sodass sich im Ganzen von der Tetrahydropyran-4-carbonsäure aus die folgende Dreistufenreaktion ergab:



III. Versuche zur Bildung des 1-Oxa-chinuclidinium- =====

Salzes.
=====

1) Die Bildung und der Strukturbeweis des Antimonpenta- chlorid-Addukts des β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthyl- chlorids.

Nach der Synthese einer geeigneten Ausgangsverbindung wurden Versuche des auf Seite 29 formulierten Ringschlusses unternommen. Da die hierbei zu erwartende Zwischenverbindung VI, das β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid-Antimonpentachlorid-Addukt, isomer mit dem bei dem Ringschluss entstehenden eigentlichen Oxoniumsalz (II) ist, konnte

auf Grund der Analysendaten noch nicht entschieden werden, ob das beim Zusammengeben von β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid mit Antimonpentachlorid sofort ausfallende kristalline Produkt lediglich die Additionsverbindung VI oder bereits das Oxoniumsalz II darstellt.

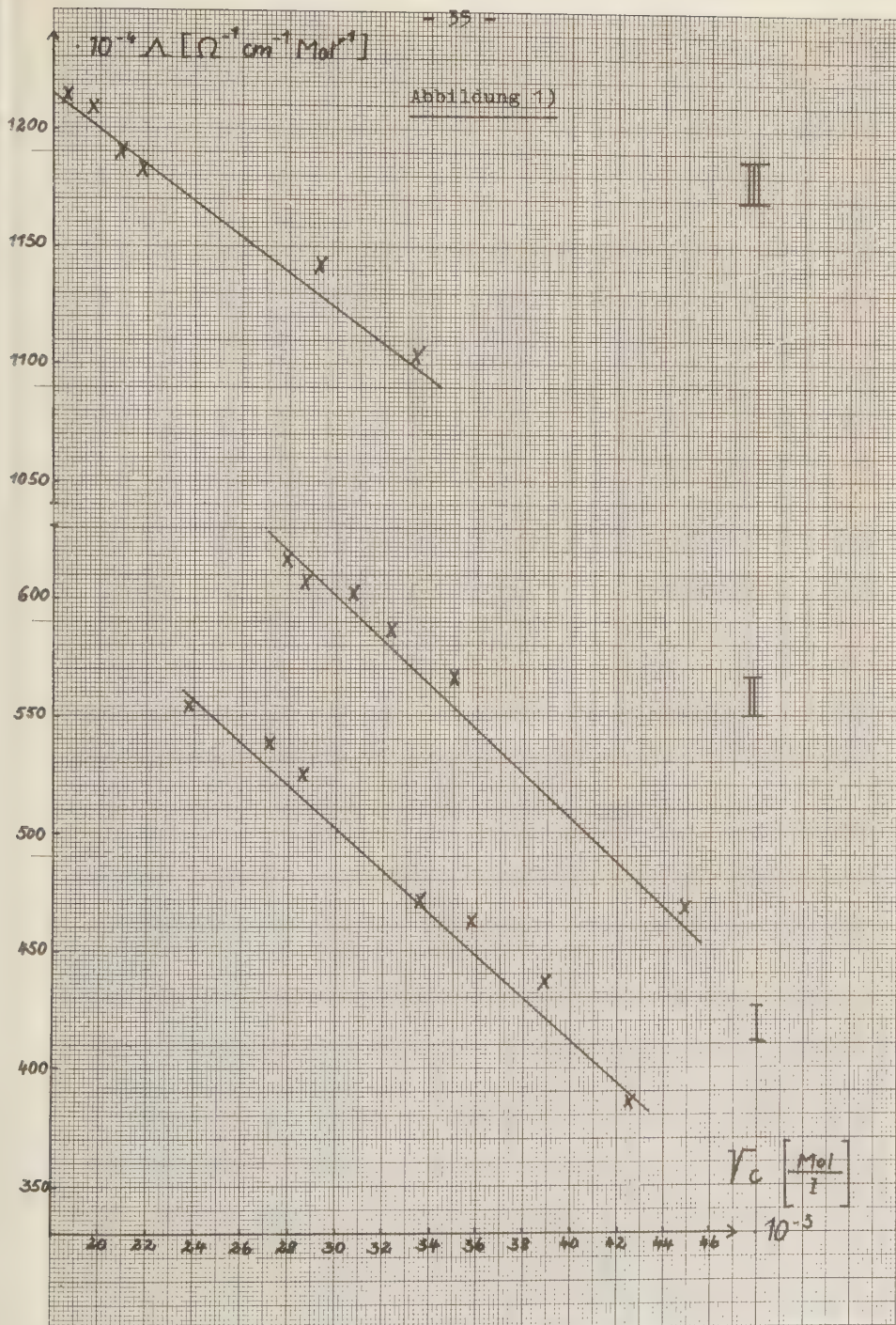
Es musste daher für diese Verbindung vom Schmelzpunkt $79 - 81^\circ$ zunächst einmal zwischen den Formeln VI und II entschieden werden. Dies gelang mit Hilfe einer elektrischen Leitfähigkeitsmessung in flüssigem Schwefeldioxyd bei -30° und einem Vergleich der erhaltenen Messwerte mit denen des Diäthyläther-Antimonpentachlorid-Addukts (als Beispiel einer typischen Additionsverbindung) und des Diäthyl-oxonium-hexachloroantimonat-diäthylätherats von F. KLAGES und H. MEURESCH¹⁴⁾ (als Beispiel eines typischen Oxoniumsalzes).

Die drei erhaltenen Kurven sind in Abbildung 1) in einem Λ/V_c -Diagramm wiedergegeben und zeigen eindeutig, dass die Leitfähigkeit der fraglichen Verbindung (Kurve I) noch unter der des Vergleichsaddukts liegt (Kurve II) und weit unter der des Oxoniumsalzes (Kurve III). Danach kann man in Anbetracht des von F. KLAGES u. Mitarbeitern¹⁵⁾ beobachteten sehr ähnlichen Leitfähigkeitsverhaltens der Oxoniumsalze einerseits und der Addukte andererseits mit ziemlicher Sicherheit den Schluss ziehen, dass in der von uns dargestellten Verbindung nur das Addukt VI und noch nicht das 1-Oxa-chinuclidiniumsalz II vorliegt. Es muss also an die Darstellung dieser Verbindung VI noch der eigentliche Ringschluss angeschlossen werden.

2) Versuche zur Schliessung des 1-Oxa-chinuclidiniumringes.

Als Modellreaktion für den Ringschluss ist bisher nur

Abbildung 1)



die von H. MEERWEIN¹⁰⁾ beschriebene und auf Seite 29 formulierte Umsetzung des Diäthyläther-Antimonpentachlorid-Addukts mit Äthylchlorid bekannt. Danach tritt die Umsetzung, vermutlich infolge der Reaktionsträgheit der Kohlenstoff-Chlorverbindung, erst nach wochenlangem Stehen der Reaktionskomponenten ein.

Da sich die von uns geplante Alkylierung des Sauerstoffs zum 1-Oxa-chinuclidiniumring von der Meerweinschen Reaktion nur dadurch unterschied, dass die Umsetzung intramolekular unter Bildung eines Sechsrings erfolgt, also unter Bedingungen, die die Durchführbarkeit der Reaktion eher begünstigen als erschweren, war zu erwarten, dass der Ringschluss zwar etwas langsam vor sich gehen würde, aber keine grundsätzliche Schwierigkeit bereiten sollte.

Der Schmelzpunkt blieb auch nach mehrwöchigem Stehen konstant und zeigte, dass keinerlei nennenswerte Umlagerung im Kristall stattgefunden hat. Da häufig derartige Isomerisierungen in kristallisiertem Zustand nicht eintreten (z.B. die Oxo-cyclo-Tautomerie der Zucker) wurde die Substanz in dem indifferenten Methylenchlorid als Solvens längere Zeit sich selbst überlassen. Aber auch hier konnte selbst nach 5-wöchiger Versuchsdauer das unveränderte Addukt aus der Lösung regeneriert werden.

Es blieb daher nur noch eine Temperatursteigerung zur Erhöhung der Umlagerungsgeschwindigkeit übrig. Nach 10-stündigem Erwärmen der kristallinen Verbindung auf 70°, also 4° unter dem Erweichungspunkt war der Schmelzpunkt unverändert. Schon kurz nach Überschreiten des Schmelz-

punkts (79 - 81°) trat eine starke Braunfärbung der Substanz ein; nach einstündigem Erwärmen auf 80 - 90° war es nicht mehr möglich, aus der beim Abkühlen nunmehr zähflüssigen Schmelze kristallisierte Reaktionsprodukte zu isolieren. Es war also offensichtlich Zersetzung eingetreten.

Auf Grund dieser Versuche sieht es so aus, als ob die Kohlenstoff-Chlorbindung zu reaktionsträge ist, um innerhalb der Stabilitätsgrenzen des Moleküls die gewünschte Ringschlussreaktion zuzulassen. Die Bildung des 1-Oxa-chinuclidiniumringes erweist sich also auf dem angestrebten Wege als nicht möglich.

Trotz dieses negativen Ergebnisses kann aber auf Grund unserer Versuchsergebnisse noch nicht entschieden werden, ob der 1-Oxa-chinuclidiniumring überhaupt existenzfähig ist oder ob seine Bildung wegen der von A. WEISS⁹⁾ postulierten ebenen Konfiguration des dreibindigen Sauerstoffs nicht stattfinden kann; denn die Bildung der Trialkyloxoniumsalze aus den Äther-Antimonpentachlorid-Addukten und den Alkylchloriden verläuft auch nach H. MÖRKE¹⁰⁾ noch relativ unbefriedigend.

Zur Entscheidung dieser Frage sind vielmehr noch weitere synthetische Versuche erforderlich, die jedoch den Rahmen dieser Dissertation überschreiten würden.

EXPERIMENTELLER TEIL

=====

1) Verbesserte Darstellung von Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorid (VIII).

50 g Tetrahydropyran-4-carbonsäure werden in einem 250 ccm-Kolben mit 100 ccm Thionylchlorid versetzt und 10 Stunden über dem Drahtnetz am Rückflusskühler (Calciumchloridrohr) gekocht. Nach beendeter Reaktion wird das überschüssige Thionylchlorid auf dem Wasserbad bei 35 - 40° durch Vakuumdestillation entfernt und das zurückbleibende Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorid ebenfalls im Vakuum unter Vorschalten eines Calciumchloridrohres überdestilliert. Die Ausbeute beträgt nach einmaliger Destillation 56,13 g (= 98,3 % d. Th.)

2) Reduktion des Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorids (VIII) mit Lithiumaluminiumhydrid.

5 g Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorid (Versuch 1) werden in einem 250 ccm-Dreihalskolben, der mit abgedichtetem Rührwerk und Rückflusskühler versehen ist, in 150 ccm wasserfreiem Äther gelöst und anschliessend kräftig gerührt. Aus einem mit Calciumchloridrohr geschützten Tropftrichter

wird innerhalb von 30 Minuten eine Suspension von 5 g (4 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ccm wasserfreiem Äther hinzugefügt. Anschliessend kocht man 20 - 25 Stunden unter Rückflusskühlung und destilliert daraufhin $\frac{3}{4}$ der Äthermenge ab. Den Rest giesst man vorsichtig auf Eiswasser und gibt sodann 20 ccm konz. Salzsäure hinzu. Die wässrige Lösung wird mehrmals ausgeäthert, die vereinigten Ätherauszüge mit wasserfreiem Natriumsulfat 12 Stunden getrocknet und der Äther anschliessend bei Normaldruck abdestilliert. Die zurückbleibende Flüssigkeit zerfällt bei der fraktionierten Vakuumdestillation in nur 0,58 g (= 15 % d. Th.) 4-Tetrahydropyranyl-carbinol vom Siedepunkt 97 - 98°/12-14 Torr (bezüglich der Identifizierung vergl. Versuch 3) und 3,6 g (= 48,6 % d. Th.) des bei 188 - 190°/12-14 Torr siedenden [4-Tetrahydropyranyl-methyl]-[Tetrahydropyran-4-carbonsäure]-esters (XIV) (bezüglich dessen Strukturaufklärung vergl. auch Versuch 4).

3) Darstellung von 3,5-Dinitrobenzoesäure-[4-Tetrahydropyranyl]-methylester.

Zur Darstellung eines kristallisierten Derivats versetzt man 0,5 g 4-Tetrahydropyranyl-carbinol mit 0,9 g 3,5-Dinitrobenzoylchlorid und erhitzt am Rückflusskühler 4 Stunden auf 140 - 160° (Ölbadtemperatur). Hierbei setzt eine spontane Chlorwasserstoffentwicklung ein. Anschliessend wird das Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen, und dieser nach Trocknen mit wasserfreiem Natriumsulfat vollständig abdestilliert. Es bleibt eine hellgelbe Substanz zurück, die nach Umkristallisation aus Ligroin (Sdp. 80 - 110°)

in weissen Nadeln ausfällt und bei $102 - 103^{\circ}$ schmilzt.

$C_{13}H_{14}O_7N_2$ (310,11)

N-Bestimmung:

4,322 mg Substanz 0,359 ccm N_2 bei $24^{\circ}C$ und 707 Torr

Ber.: N 9,02 %

Gef.: N 8,88 %

4) Verseifung des Esters XIV.

2 g des in Versuch 2) beschriebenen Esters vom Siedepunkt $188 - 190^{\circ}/12-14$ Torr werden in methanolischer Kalilauge 6 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach Abkühlen der Lösung schüttelt man mehrere Male mit Äther aus und trocknet die Ätherauszüge mit wasserfreiem Natriumsulfat. Der nach Abdampfen des Äthers hinterbleibende Rückstand erwies sich auf Grund seines Siedepunkts $87 - 88^{\circ}/12-14$ Torr als das bereits in Versuch 2) beschriebene 4-Tetrahydropyran-yl-carbinol.

Die wässrige alkalische Lösung wird mit verdünnter Schwefelsäure unter Eiskühlung angesäuert und sodann ebenfalls mit Äther ausgezogen. Nach Abdestillieren des Äthers bleibt eine weisse Substanz zurück, die sich aus Ligroin (Sdp. $80 - 110^{\circ}$) umkristallisieren lässt. Sie konnte auf Grund ihres Schmelzpunkts (87°) und Mischschmelzpunkts mit einem anderweitig hergestellten Präparat als die Tetrahydropyran-4-carbonsäure identifiziert werden.

5) Darstellung von 4-Tetrahydropyran-yl-diazoketon (IX).

In einem 1-liter-Dreihalskolben, der mit abgedrehtem

Rührwerk und Rückflusskühler versehen ist, wird eine aus 65 g Nitrosomethylharnstoff hergestellte Diazomethanlösung in 650 ccm Äther auf -10° gekühlt. Aus einem mit Calciumchloridrohr geschützten Tropftrichter gibt man innerhalb von 45 Minuten unter kräftigem Rühren 15 g Tetrahydropyran-4-carbonsäurechlorid (Versuch 1) hinzu, das in 50 ccm wasserfreiem Äther gelöst ist. Schon nach wenigen Minuten setzt eine schwache Stickstoffentwicklung ein, die mit steigender Temperatur stärker wird. Man lässt 2 Stunden bei Zimmertemperatur und anschliessend über Nacht im Eisschrank stehen. Daraufhin destilliert man den Äther im Vakuum vollständig ab. Es bleiben gelbe Kristalle zurück, die sich aus Ligroin (Sdp. $40 - 80^{\circ}$) umkristallisieren lassen. Um hierbei eine gute Ausbeute zu erhalten, ist es unbedingt erforderlich, den kristallisierenden Ansatz wegen des sehr langsam herauskommenden Diazoketons mindestens eine Stunde lang mit Eiskochsalzmischung zu kühlen. Schmp. $43 - 44^{\circ}$; zitronengelbe Kristalle. Reinausbeute: 11,5 g (= 74 % d. Th.). Das 4-Tetrahydropyranyl-diazoketon zersetzt sich ab 70° .

$C_7H_{10}O_2N_2$ (154,08)

N-Bestimmung:

4,598 mg Substanz 0,747 ccm N_2 bei $23^{\circ}C$ und 726 Torr.

Ber.: N 18,1 %

Gef.: N 17,9 %

Die erhaltene Verbindung ist sehr lichtunbeständig und kann nur im Eisschrank aufbewahrt werden. Hier ist sie mehrere Wochen unzersetzt haltbar.

6) Darstellung von Chlormethyl-[4-Tetrahydropyranyl]-
keton (X).

10 g 4-Tetrahydropyranyl-diazoketon (Versuch 5) werden in einem mit Rührwerk und Rückflusskühler versehenen 250 ccm-Kolben in 250 ccm Äther gelöst und anschliessend auf 0° abgekühlt. Unter kräftigem Rühren gibt man im Laufe von etwa 10 - 20 Minuten 10 ccm konz. Salzsäure hinzu. Das Diazoketon geht hierbei spontan unter Stickstoffentwicklung in das Chlormethyl-[4-Tetrahydropyranyl]-keton über. Die ätherische Schicht wird abgetrennt, die wässrige Schicht mit Natriumcarbonat neutralisiert und anschliessend mehrmals mit Äther ausgeschüttelt. Die vereinigten Ätherauszüge trocknet man mit wasserfreiem Natriumsulfat und destilliert daraufhin den Äther im Vakuum vollständig ab. Das Keton bleibt als weisse Substanz zurück, die aus Ligroin (Sdp. 40 - 80°) in weissen langen Nadeln ausfällt und bei 32 - 33° schmilzt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute muss der nur sehr langsam kristallisierende Ansatz mindestens eine Stunde lang mit Eiskochsalzmischung gekühlt werden.

$C_7H_{11}O_2Cl$ (162,56)

C-H-Bestimmung:

Cl-Bestimmung:

6,932 mg Substanz 13,091 mg CO_2

4,270 mg H_2O

Ber.:	C	51,67 %	H	6,81 %	Cl	36,4 mg = 21,84 %
Gef.:	C	51,535 %	H	6,89 %	Cl	36,52 mg = 21,91 %

7) Darstellung von 4-Tetrahydropyran-yl-essigsäure-
äthylester (XI).

20 g 4-Tetrahydropyran-yl-diazoketon (Versuch 5) werden in einem 250 ccm-Dreihalskolben, der mit abgedichtetem Rührwerk und Rückflusskühler versehen ist, in 100 ccm wasserfreiem Äthanol gelöst. Unter Rühren gibt man bei 40 - 50° Badtemperatur im Laufe von 4 Stunden 10 g Silberoxyd hinzu und lässt die Reaktion noch annähernd 10 Stunden in Gang. Schon kurze Zeit nach der Silberoxydzugabe tritt die Bildung eines Silberspiegels auf. Nach der angegebenen Reaktionszeit wird vom Silberoxyd abfiltriert, die Lösung kurz mit Aktivkohle aufgeköcht und anschliessend das überschüssige Äthanol durch Vakuumdestillation entfernt. Der zurückbleibende 4-Tetrahydropyran-yl-essigsäure-äthylester wird sodann ebenfalls im Vakuum destilliert. Sdp. 101 - 104°/12-14 Torr. Reinausbeute: 15,7 g (=70,3 % d. Th.)

Zur Identifizierung wurden 1,5 g des vorbeschriebenen Esters 6 Stunden lang mit methanolischer Kalilauge unter Rückflusskühlung gekocht und die mit verdünnter Schwefelsäure angesäuerte Lösung mehrmals mit Äther extrahiert, sowie die vereinigten Ätherauszüge mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers blieb die 4-Tetrahydropyran-yl-essigsäure als weisse Substanz zurück, die aus Ligroin (Sdp. 80 - 110°) in Nadeln kristallisiert. Schmp. 59 - 60° in Übereinstimmung mit F. KLAGES und E. MÜHLBAUER¹⁶⁾.

$C_7H_{12}O_3$ (144,09)

C-H-Bestimmung:

4,102 mg Substanz	8,738 mg CO ₂
	3,130 mg H ₂ O

Ber.:	C	58,31 %	H	8,39 %
Gef.:	C	58,13 %	H	8,54 %

8) Reduktion des 4-Tetrahydropyran-yl-essigsäureäthyl-
esters (XI) zum β -[4-Tetrahydropyran-yl]-äthanol (XII).

In einem 500 ccm-Dreihalskolben, der mit abgedichtetem Rührwerk und Rückflusskühler (Calciumchloridrohr) versehen ist, werden 12 g 4-Tetrahydropyran-yl-essigsäureäthylester (Versuch 7) in 200 ccm wasserfreiem Äther gelöst. Unter kräftigem Rühren gibt man aus einem mit Calciumchloridrohr geschützten Tropftrichter innerhalb von 30 - 40 Minuten eine Suspension von 4 g (= 1,5 Mol) Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm abs. Äther hinzu. Daraufhin erhitzt man 20 Stunden unter Rückflusskühlung und destilliert anschließend $\frac{3}{4}$ der Äthermenge ab. Der Rest wird vorsichtig auf Eiswasser gegossen und mit 20 - 30 ccm konz. Salzsäure angesäuert. Der entstandene Alkohol kann aus der wässrigen Lösung nur durch dreitägiges Perforieren mit Äther einigermaßen vollständig extrahiert werden. Er siedet nach Trocknen des Ätherauszuges mit wasserfreiem Natriumsulfat und Abdestillieren des Äthers bei $112 - 113^{\circ}/12-14$ Torr. Die Reinausbeute beträgt 7,6 g (= 84,3 % d. Th.).

$C_7H_{14}O_2$ (130,1)

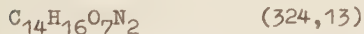
C-H-Bestimmung:

2,490 mg Substanz	5,877 mg CO_2
	2,475 mg H_2O

Ber.:	C	64,56 %	H	10,83 %
Gef.:	C	64,41 %	H	11,12 %

9) Darstellung von 3,5-Dinitrobenzoesäure-[4-Tetrahydro-
pyranyl]-äthylester.

Zur Herstellung eines kristallisierten Derivats wurden 2 g β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthanol (Versuch 8) in einem 50 ccm-Kolben, der mit einem Rückflusskühler versehen war, mit 3,2 g (= 1 Mol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid versetzt und 4 Stunden auf 140 - 160° erhitzt. Es setzte sofort eine starke Chlorwasserstoffentwicklung ein. Zur Aufarbeitung löste man das Reaktionsprodukt in Äther und trocknete einige Stunden mit wasserfreiem Natriumsulfat. Nach Abdestillieren des Äthers verblieb ein fester Rückstand, der aus Ligroin (Sdp. 80 - 110°) in feinen weissen Nadeln kristallisierte und bei 105 - 106° schmolz.



N-Bestimmung:

2,850 mg Substanz 0,225 ccm N₂ bei 26°C und 715 Torr.

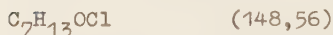
Ber.: N 8,639 %

Gef.: N 8,480 %

10) Darstellung von β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthyl-
chlorid (IV).

In einem 50 ccm-Kolben, versehen mit Anschützaufsatz, Rückflusskühler und Tropftrichter, gibt man 5 g β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthanol (Versuch 8) und lässt im Laufe von 10 Minuten bei Zimmertemperatur 15 ccm Thionylchlorid hinzutropfen. Anschliessend wird 8 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflusskühlung gekocht. Daraufhin destilliert man das überschüssige Thionylchlorid bei einer Badtemperatur

von 25 - 30° im Vakuum ab und unterwirft das zurückbleibende β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid ebenfalls einer Vakuumdestillation. Die erhaltene Chlorverbindung siedet bei 76 - 78°/12-14 Torr, die Reinausbeute beträgt 3,8 g (= 66,6 % d. Th.)



Cl-Bestimmung:

228,9 mg Substanz 15,4 ccm 0,1 n AgNO_3 = 54,6 mg

Ber.: Cl 23,86 %

Gef.: Cl 23,85 %

11) Darstellung von Tetrahydropyran-4-carbonsäure-methylester (XV).

In einem mit Rückflusskühler versehenen 250 ccm-Kolben werden 30 g Tetrahydropyran-4-carbonsäure mit 100 ccm Methanol unter Zugabe einiger Tropfen konz. Schwefelsäure 10 - 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Anschliessend destilliert man den grössten Teil des überschüssigen Methanols bei Normaldruck ab. Sodann wird mit destilliertem Wasser versetzt, die wässrige Lösung mit Natriumcarbonat neutralisiert und mehrmals ausgeäthert. Nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit wasserfreiem Natriumsulfat destilliert man den Äther ab und unterwirft den zurückbleibenden Tetrahydropyran-4-carbonsäure-methylester einer Vakuumdestillation Sdp. 74 - 75°/12-14 Torr. Die Reinausbeute beträgt 24,5 g (= 73 % d. Th.).

12) Darstellung von 4-Tetrahydropyranyl-carbinol (XIII).

20 g Tetrahydropyran-4-carbonsäure-methylester (Versuch 11)

werden in einem 500 ccm-Dreihalskolben, der mit abgedichtetem Rührwerk und Rückflussskühler (Calciumchloridrohr) versehen ist, in 250 ccm wasserfreiem Äther gelöst und daraufhin kräftig gerührt. Von dem verwendeten käuflichen Lithiumaluminiumhydrid übergiesst man 7,8 g mit 150 ccm trockenem Äther und lässt es in dieser teilweise ungelösten Form zu unserer Reaktionsmischung innerhalb von 40 - 50 Minuten aus einem mit Calciumchloridrohr geschützten Tropftrichter hinzutropfen. Anschliessend wird 20 Stunden am Rückflussskühler gekocht und sodann etwa 80 % des Äthers abdestilliert. Den Rückstand giesst man auf Eiswasser und fügt 30 ccm konz. Salzsäure hinzu. Um den entstandenen Alkohol aus der wässrigen Lösung einigermaßen vollständig zu extrahieren, perforiert man 3 Tage lang mit Äther, der nach Trocknung mit wasserfreiem Natriumsulfat abdestilliert wird. Das zurückbleibende 4-Tetrahydropyranyl-carbinol unterwirft man anschliessend einer Vakuumdestillation. Sdp. $97 - 98^{\circ}/12-14$ Torr. Die Reinausbeute beträgt 10,9 g (= 68,4 % d. Th.).

13) Darstellung von 4-Tetrahydropyranyl-methylchlorid (V).

Zu 10 g 4-Tetrahydropyranyl-carbinol (Versuch 12), die sich in einem 50 ccm-Kolben befinden, der mit einem Anschutzaufsatz und Rückflussskühler versehen ist, lässt man bei Zimmertemperatur im Laufe von 15 - 20 Minuten 20 ccm Thionylchlorid hinzutropfen. Daraufhin wird 8 - 10 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückflussskühlung gekocht. Zur Aufarbeitung destilliert man das überschüssige Thionylchlorid bei einer Badtemperatur von $25 - 30^{\circ}$ im Vakuum ab und unterwirft das zurückbleibende 4-Tetrahydropyranyl-methylchlorid ebenfalls einer Vakuumdestillation. Die Chlorverbindung

siedet bei $67 - 68^{\circ}/12-14$ Torr. Die Reinausbeute beträgt 6,9 g (= 60 % d. Th.).

$C_6H_{11}OCl$ (134,54)

Cl-Bestimmung:

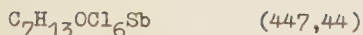
225,6 mg Substanz 16,5 ccm 0,1 n $AgNO_3$ = 58,5 mg Cl

Ber.: Cl 26,33 %

Gef.: Cl 25,93 %

14) Darstellung des β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid-Antimonpentachlorid-Addukts (VI).

In einer mit einem Schliffkern versehenen Glasampulle von 150 ccm Inhalt werden 4 g Antimonpentachlorid mit 15 ccm Methylenchlorid vermischt. Unter Einleiten eines Stromes von scharf getrocknetem Stickstoff wird die Ampulle nebst Inhalt auf die Temperatur von -78° abgekühlt (Trockeneis + Trichloräthylen). Während des sodann beginnenden Eintropfens von 2 g β -[4-Tetrahydropyranyl]-äthylchlorid (Versuch 10), gelöst in 10 ccm Methylenchlorid, dient der durch das Reaktionsgemisch hindurchperlende Stickstoff als Rührer. Schon wenige Minuten nach Eintropfen der Chlorverbindung kristallisiert eine weisse Substanz aus, deren Abscheidung nach gründlichem Umrühren des Ansatzes durch 24-stündiges Stehenlassen im Kältebad beendet wird. Das Absaugen der Mutterlauge geschah nach dem von G. LUKASCZYK¹⁶⁾ beschriebenen Verfahren, das Nachwaschen mit Äthylchlorid. Zur Entfernung der Waschmittelreste wird die Substanzampulle an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen und gegen eine mit flüssiger Luft gekühlte Ausfrierfalle geschaltet. Schmp. (i. verschl. Rohr) $79 - 81^{\circ}$, nach Erweichung ab 74° . Die Ausbeute beträgt 3,2 g (= 53,3 % d.Th.)



Cl-Bestimmung:

131,6 mg Substanz 17,54 ccm 0,1 n $AgNO_3$ = 62,19 mg Cl

Ber.: Cl 47,5 % Sb-Bestimmung: Ber.: Sb 27,20 %

Gef.: Cl 47,22 % Gef.: Sb 27,04 %

15) Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem Schwefeldioxyd.

Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit wurde in einer graduierten Falle unter einer Atmosphäre scharf getrockneten Stickstoffs bei -30° durchgeführt. Die in den folgenden Tabellen angegebenen Konzentrationen wurden jeweils aus einer einzigen Substanzeinwaage durch nacheinander erfolgendes Aufkondensieren von 5 - 10 ccm flüssigem Schwefeldioxyd hergestellt. Das Flüssigkeitsvolumen wurde hierbei von ca. 35 ccm auf 70 - 90 ccm vergrößert.

In den folgenden Tabellen bedeuten:

- C die Konzentration in Mol $\cdot l^{-1}$
- χ die gemessene spezifische Leitfähigkeit in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$
(nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds)
- $\wedge$ die daraus berechnete Äquivalentleitfähigkeit ($\chi : C$)
in $\Omega^{-1} \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1} \cdot l$.

Tabellen

a) Elektrische Leitfähigkeit des β - [4-Tetrahydropyranyl] - äthylchlorid-Antimonpentachlorid-Addukts.

Experimentelle Daten zu Kurve I:

$$SO_2 = 5,16 \cdot 10^{-7}$$

$c \cdot 10^4$:	18,11	15,19	12,87	11,31	8,22	7,41	5,68
$V_c \cdot 10^3$:	42,5	38,9	35,8	33,6	28,6	27,2	23,8
$\chi \cdot 10^5$:	7,10	6,65	5,95	5,33	4,32	3,45	3,14
$\Lambda \cdot 10^4$:	386	437	462	471	525	538	554

b) Elektrische Leitfähigkeit des Diäthyläther-Antimonpenta- chlorid-Addukts.

Experimentelle Daten zu Kurve II:

$c \cdot 10^4$:	20,23	12,28	10,44	9,88	8,22	7,79
$V_c \cdot 10^3$:	44,9	35,0	32,3	30,7	28,7	27,9
$\chi \cdot 10^5$:	9,48	6,95	6,13	5,95	4,98	4,79
$\Lambda \cdot 10^4$:	469	566	586	602	607	616

c) Elektrische Leitfähigkeit des Diäthyl-oxonium-hexachloro- antimonat-diäthylätherats.

Experimentelle Daten zu Kurve III:

$c \cdot 10^4$:	11,17	8,57	4,75	4,36	3,90	3,47
$V_c \cdot 10^3$:	33,4	29,3	21,8	20,9	19,7	18,6
$\chi \cdot 10^5$:	12,06	8,79	5,62	5,20	4,18	4,23
$\Lambda \cdot 10^4$:	1104	1142	1182	1190	1209	1214

LITERATURVERZEICHNIS

- | | | | |
|---|---|------------|-------------|
| 1) F. KLAGES, Kolloidzeitschrift | | <u>23</u> | 19 (1940) |
| 2) F. KLAGES, E. MERGENTHALER, H. HAURY | B | <u>81</u> | 400 (1948) |
| 3) A. WHEELER, M. MORSE, J.Amer.chem.Soc. | | <u>46</u> | 2574 (1924) |
| 4) S. LEVY, A. CURCHOD, | B | <u>22</u> | 2109 (1889) |
| 5) F. KLAGES, L. SÜSS, Diplomarbeit | | | (1956) |
| 6) HUANG-MINLON, J.Amer.chem.Soc. | | <u>70</u> | 2802 (1948) |
| 7) CH. DUFRAISE, L. VELLUZ, Bull.Soc.chim. | | <u>9</u> | 171 (1942) |
| 8) F. KLAGES, L. SÜSS, Diplomarbeit | | | (1956) |
| 9) A. WEISS, G. NAGORSEN, Alr. WEISS
Z.f.anorg.Chem. | | <u>274</u> | 151 (1953) |
| 10) H. MEERWEIN, H. MAIER-HÜSER, J.prakt.Chem. | | <u>154</u> | 123 (1939) |
| 11) G.H. HARNEST, A. BURGER, J.Amer.chem.Soc. | | <u>69</u> | 370 (1943) |
| 12) E. MÜHLBAUER, Dissertation München | | | (1958) |
| 13) L. WOLFF | A | <u>394</u> | 40 (1912) |
| 14) F. KLAGES, H. MEURESCH, Dissertation | | | (1953) |
| 15) F. KLAGES u. Mitarb., Liebigs Ann.Chem. | | <u>592</u> | 81 (1955) |
| 16) F. KLAGES, E. MÜHLBAUER, Dissertation | | | (1958) |
| 17) G. LUKASCZYK, Diplomarbeit München | | | (1959) |

Lebenslauf.

Am 23. September 1928 wurde ich als Sohn des Kulturmeisters Michael Wagner und dessen Ehefrau Barbara geb. Kögl in Amberg/Opf. geboren. Von 1935 bis 1939 besuchte ich dort auch die Volksschule und trat anschliessend in die Oberrealschule ein. 1944 erfolgte die Einberufung zur Heimatflak nach Nürnberg und Schweinfurt und 1945 wurde ich zum Reichsarbeitsdienst übernommen. Im Jahre 1949 legte ich an der Oberrealschule in Amberg das Abitur ab und begann im Wintersemester 1949/50 mit dem Studium der Chemie an der Hochschule in Regensburg. Das Diplomchemiker-Vorexamen legte ich im Mai 1953 an der Hochschule in Regensburg ab und das Diplomchemiker-Hauptexamen im Juli 1955 an der Universität München. Danach war ich mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt, die ich im März 1959 zum Abschluss brachte.

Seit 1955 bin ich verheiratet und habe zwei Kinder im Alter von 2 Jahren und 1/2 Jahr.

